

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-290983

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int.CI. H01G 4/06 C04B 35/46

C23C 14/08 C23C 14/34

H01G 4/10 H01L 21/285

H01L 21/64 H01L 41/08

// H01L 27/108

(21)Application number : 05-079721

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.04.1993

(72)Inventor : JINNO ISAKU

HAYASHI SHIGENORI

HIRAO TAKASHI

(54) THIN DIELECTRIC FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize a thin dielectric film damaging no electrical characteristic such as ferroelectricity, pyroelectricity, piezoelectricity, etc., by forming a perovskite type thin dielectric film containing no Zr and a perovskite type thin dielectric film containing Zr in laminated structure.

CONSTITUTION: Pb, La and Ti targets 8, 9 and 11 are irradiated with argon ion beams respectively, and a PLT layer 2 in film thickness of 50 μ m; or less having the composition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x}/403$ ($0 \leq x \leq 1$) is formed onto a substrate 1. Pb, Zr and Ti targets 8, 10 and 11 are sputtered by ion beams, and a PLZT thin-film 3 in film thickness of approximately 700 μ m; having the composition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x}/403$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$) is formed onto the PLT thin-film 2. Accordingly, the PLZT thin-film can be manufactured stably without damaging electrical characteristics such as ferroelectricity, pyroelectricity, piezoelectricity, etc.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290983

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/06	1 0 2	9375-5E		
C 0 4 B 35/46	C			
C 2 3 C 14/08	N	9271-4K		
		9274-4M	H 0 1 L 41/ 08	Z
		7210-4M	27/ 10	3 2 5 J

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-79721

(22)出願日 平成5年(1993)4月6日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地(72)発明者 神野 伊策
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内(72)発明者 林 重徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内(72)発明者 平尾 孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

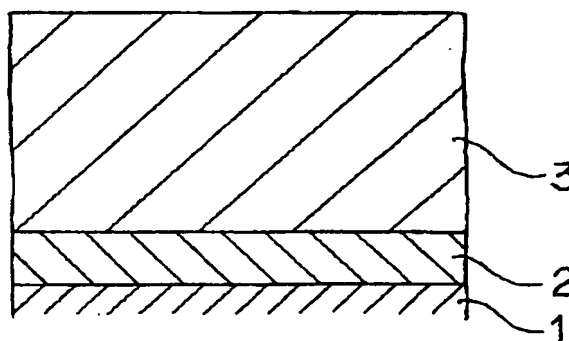
(54)【発明の名称】 誘電体薄膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 強誘電性、焦電性、圧電性等の電気的特性を損なうことなく $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$) 薄膜を作製する。

【構成】 まず、Pb、La及びTiターゲット8、9及び11にそれぞれアルゴンイオンビームを照射し、

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x=0.15$) の組成を有する膜厚約300ÅのPLT層2を基板1上に形成する。次いで、Pb、Zr及びTiターゲット8、10及び11によるイオンビームスパッタリングを行い、PLT薄膜2の上に $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x=0$, $y=0.5$) の組成を有する膜厚約700ÅのPLZT薄膜3を形成する。



【0004】高誘電率材料としては SrTiO_3 などが知られているが、特に鉛系の強誘電体である $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ や $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ などが知られている。

【0010】前記本発明の構成においては、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストローム以下であるのが好ましい。また、前記本発明の構成においては、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜が $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x < 1$)の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜であり、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜が $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x <$

3

1、 $0 < y < 1$) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜であるのが好ましい。

【0011】本発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基板上に第1層としてZrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜を形成し、前記第1層の上にZrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜を形成することを特徴とする。

【0012】前記本発明方法の構成においては、荷電粒子もしくは中性粒子ビームをターゲットに照射することにより基板上に誘電体薄膜を形成するのが好ましい。また、前記本発明方法の構成においては、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストローム以下であるのが好ましい。

【0013】また、前記本発明方法の構成においては、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜が $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜であり、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜が $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜であるのが好ましい。

【0014】

【作用】前記本発明の構成によれば、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$) とZrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) の結晶構造がほぼ同じであるために、 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$) 薄膜に引きずられる形で $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) 薄膜を容易に結晶成長させることができ、その結果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特性を損なうことなく、500℃以下の基板温度で $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) 薄膜を安定に作製することができる。

【0015】前記本発明の構成において、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストローム以下であるという好ましい構成によれば、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) の電気的特性に影響を及ぼすことがない。

【0016】また、前記本発明方法の構成によれば、本発明に係る誘電体薄膜を、効率よく合理的に作製することができる。また、前記本発明方法の構成において、荷電粒子もしくは中性粒子ビームをターゲットに照射することにより基板上に誘電体薄膜を形成するという好ましい構成によれば、1keV程度の運動エネルギーを有する荷電粒子もしくは中性粒子ビームによって 1×10^{-4} Torr程度の真空中でターゲットをスパッタリングすることにより、基板に飛来するスパッタ粒子の運動エネルギーを比較的高くすることができるので、さらに低い

4

基板温度で高品質の $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) 薄膜を形成することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。図1に、本発明に係る誘電体薄膜の一実施例を示す。

【0018】本誘電体薄膜を成長させる基板1としては、配向した結晶性薄膜を得ることができる点で、誘電体薄膜とエピタキシャル関係にあるものを用いるのが好ましい。具体的には、酸化マグネシウム、サファイア ($\alpha-Al_2O_3$)、チタン酸ストロンチウム等の単結晶の基板や、半導体などの表面に白金などの電極を配向させて蒸着したものを用いた。基板1の上には、Pb系強誘電体の中で $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ や $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$) (以下、これらを「PLZT」という) ほど高い誘電率ではないが、Zrを含まず比較的安定に形成できる $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$) (以下、これらを「PLT」という) 薄膜2を形成し、該PLT薄膜2の上にはZrを含有したPLZT薄膜3を形成した。この場合、PLT薄膜2の膜厚としては、PLZT薄膜3の電気的特性に影響を及ぼさない点で、50オングストローム以下であるのが好ましい。

【0019】このように基板1とPLZT薄膜3との間にPLT薄膜2が介在する構造としたことにより、PLZとPLZTの結晶系がほぼ同じペロブスカイト構造をしているために、PLT薄膜2に引きずられる形でPLZT薄膜3を容易に結晶成長させることができ、その結果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特性を損なうことなく、500℃以下の基板温度でPLZT薄膜3を安定に作製することが可能となった。

【0020】一方、以上のような構造を採らず、基板1の上に直接PLZT薄膜3を形成する場合には、PbとZrとの親和力の悪さなどから基板温度を650℃以上の高温にしなければならず、また、ペロブスカイト構造のPLZT薄膜を再現性よく形成することは困難であった。

【0021】図2に、本実施例で用いた薄膜形成装置の概略図を示す。本形成装置は、その主たる堆積機構として、イオン源4、5、6及び7による最大4元のイオンビームスパッタ機構を備えており、それに対応してターゲット8、9、10及び11が設置されている。そして、イオンビーム電流の制御及びシャッターリングによって、誘電体薄膜の組成及び構造を制御できるようにされている。ペロブスカイト構造の結晶性薄膜を成長させる基板1としては、前記した理由から、酸化マグネシウム、サファイア ($\alpha-Al_2O_3$)、チタン酸ストロンチウム等の単結晶の基板やシリコン単結晶基板の上部に

5

白金を配向させて蒸着したものなどを用いる。尚、ターゲットを照射する粒子としてイオンを一旦中性化したものを用いれば、金属以外のターゲットを使用する場合に有効である。

【0022】次に、図2に示す薄膜形成装置を用いて、誘電体薄膜を作製する場合について説明する。基板1としてMgO(100)単結晶基板及び単結晶Si上部にPt(111)を蒸着したものを用い、ターゲット8、9、10及び11としてそれぞれPb、La、Zr及びTiの金属ターゲットを用いた。そして、イオン源4、5、6及び7からアルゴンイオンビームを照射し、各ターゲットを構成する元素を独立に蒸発させて基板1上にスパッタリング蒸着を行った。ここで、基板1の表面温度は450℃に保持した。また、形成槽内には、オゾン、酸化窒素などの酸化性ガスを減圧下(トータルガス圧で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr)で流し、形成する誘電体薄膜が十分酸化されるようにした。尚、基板表面にイオンビーム照射あるいは紫外線照射を行えば、基板温度をさらに下げることができる。

【0023】まず、第1層を形成するために、Pb、La及びTiターゲット8、9及び11にそれぞれ1keV程度のアルゴンイオンビームを照射し、 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($x=0.15$)の組成を有する膜厚約30オングストロームのPLT層2を形成した。次いで、第2層を形成するために、Pb、Zr及びTiターゲット8、10及び11によるイオンビームスパッタリングを行い、PLT薄膜2の上に $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($x=0, y=0.50$)の組成を有する膜厚約700オングストロームのPLZT薄膜3を形成した。

【0024】図3に、MgO(100)単結晶基板上に形成した誘電体薄膜のX線回折強度を示す。図3に示すように、(011)に配向したPLZT薄膜の形成を確認することができた。

【0025】図4に、単結晶Si上部にPt(111)を蒸着した基板上に形成した誘電体薄膜のX線回折強度を示す。図4に示すように、主に(111)に配向したPLZT薄膜の形成を確認することができた。

【0026】図5に、MgO(100)単結晶基板上に形成した誘電体薄膜の分極反転特性を示す。良好な強誘電特性を示しており、このときの比誘電率は800以上の値を示した。尚、単結晶Si上部にPt(111)を蒸着した基板上に形成した誘電体薄膜についても、同様の電気特性を示すことが確認された。

【0027】図1に示す構造の誘電体薄膜を応用したものとして、上記製造方法によってメモリ素子を作製した。誘電体薄膜を上記のように構成したことにより、安定したPLZT薄膜からなるキャパシタ部を得ることができ、また、多元イオンビームスパッタリング法によって低基板温度によるメモリ素子の作製が可能となったこ

6

とから、基板中に形成されるトランジスタ部や配線に用いられるAlの熱拡散による性能の低下を防止することができた。また、誘電体薄膜の膜厚を1500オングストローム以下としても、絶縁破壊やピンホールなどによる電流リークのない良好な電気特性を示した。このため、小さな面積でもメモリとしての動作に十分な蓄積電荷を確保することができ、その結果、メモリ素子の集積度を大幅に向上させることができた。

【0028】

10 【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る誘電体薄膜の構成によれば、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$)とZrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$)の結晶構造がほぼ同じであるために、 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1$)薄膜に引きずられる形で $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$)薄膜を容易に結晶成長させることができ、その結果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特性を損なうことなく、500℃以下の基板温度で $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$)薄膜を安定に作製することができる。

【0029】本発明の構成において、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストローム以下であるという好ましい構成によれば、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜である $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$)の電気的特性に影響を及ぼすことがない。

30 【0030】また、本発明に係る誘電体薄膜の製造方法によれば、本発明に係る誘電体薄膜を、効率よく合理的に作製することができる。また、本発明方法の構成において、荷電粒子もしくは中性粒子ビームをターゲットに照射することにより基板上に誘電体薄膜を形成するという好ましい構成によれば、 1×10^{-4} Torr程度の真空中で1keV程度の運動エネルギーを有する荷電粒子もしくは中性粒子ビームによってターゲットをスパッタリングすることにより、基板に飛来するスパッタ粒子の運動エネルギーを比較的高くすることができるので、さらに低い基板温度で高品質の $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ ($0 \leq x < 1, 0 < y < 1$)薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る誘電体薄膜の構造の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法に用いた薄膜形成装置の概略図である。

【図3】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法によりMgO(100)単結晶基板上に形成された誘電体薄膜のX線回折強度を示す図である。

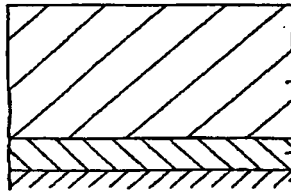
【図4】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法により単結晶Si上部にPt(111)を蒸着した基板上に形成された誘電体薄膜のX線回折強度を示す図である。

【図5】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法により形成された誘電体薄膜の分極反転特性を示す図である。

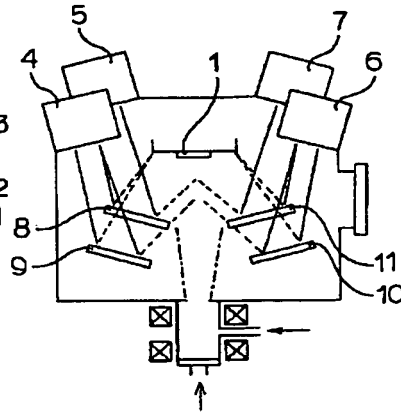
【符号の説明】

- 1 基板
2 PLT薄膜
3 PLZT薄膜
4、5、6、7 イオン源
8、9、10、11 ターゲット

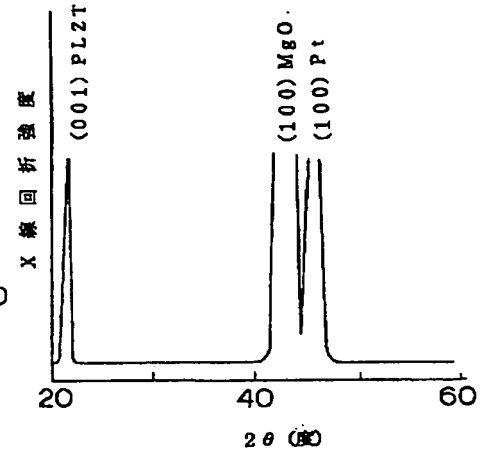
【図1】



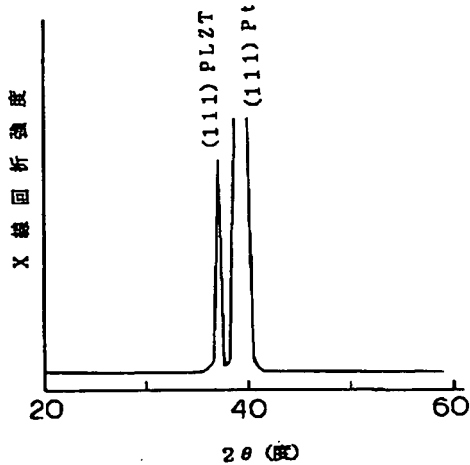
【図2】



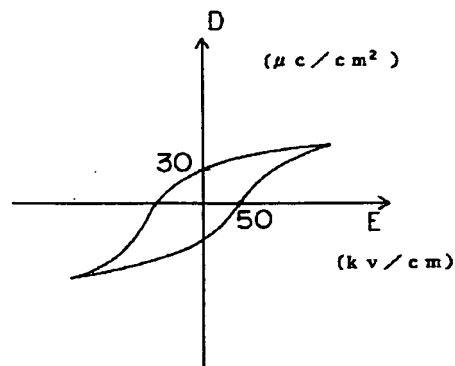
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 2 3 C 14/34
H 0 1 G 4/10
H 0 1 L 21/285
21/64
41/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N 9046-4K
9375-5E
S 7376-4M
7630-4M

(6)

特開平6-290983

// H01L 27/108